

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



特 許 願

(2,000円)

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

昭和 49.6.26 日

1. 発明の名称

窒素酸化物の分析装置

2. 発 明 者

長崎県長崎市文政町 8 番 5 7 号
長 崎 県
(ほか1名)

3. 特許出願人

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号
(820) 三菱重工業株式会社
代表者 谷 口 中

4. 複 代 理 人

住所 東京都港区芝西久保桜川町 2 番地 第17森ビル
〒 105 電話 03 (502) 3181 (大代表)
氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 彦 彦
(ほか 1 名)

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物の分析方法

2. 特許請求の範囲

排ガス中の窒素酸化物をオゾンであらかじめ五酸化窒素および硝酸に酸化したのち、これらを熱分解して二酸化窒素に変え、この二酸化窒素を含む排ガスに対し水分を凝縮させずに、水分の存在が二酸化窒素の計測に妨害を与えない計測手段によつて窒素酸化物量を測定するか、あるいは二酸化窒素を一酸化窒素に変え、除塵を行つたのち、CLA、NDIR、定電位電解法にかけて窒素酸化物量を測定することを特徴とする窒素酸化物の分析方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を正確に微量濃度にて測定することのできる NO_x 分析方法に関する。

大気汚染源となる NO_x は一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO_2)が主成分であつて、そ

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-3289

④公開日 昭51.(1976)1.12

②特願昭 49-73075

②出願日 昭49.(1974)6.26

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

6807 49

⑤日本分類

113 C1

⑥Int.Cl²

G01N 31/00

の計測方法としては従来より次のようなものが知られている。

①化学発光法(CLA)：

NO をオゾン(O_3)で酸化し、そのとき得られる NO_2 の化学発光を利用する方法。

②非分散赤外分光法(NDIR)：

NO のもつ赤外領域における特性吸収を利用する。

③非分散紫外分光法(NDUV)：

NO_2 のもつ紫外領域における特性吸収を利用する。

④定電位電解法：

NO および NO_2 の電解質溶液中への解離現象を利用する。

⑤相関分光分析法：

波長長の吸収を利用することによつて測定精度を上げる分析方法。最近開発されたもので、原理的には②、と同じ。

上記した各計測方法で NO_x を分析する場合、水分の影響を考慮してあらかじめ排ガス中より

水分をある程度除いておき、得られた半乾燥ガスについて分析を行なっている。

排ガス中には NO_x のほか、水分、 SO_2 、 CO 、 CO_2 などが含まれていていづれも NO_x 分析に悪影響を及ぼすが、なかでも水分のそれが大きいので、そのままでは NO_x 計測値が変化してしまふからである。

しかしながら、この除湿操作を行なうと、 NO_x 濃度が減少する問題が生じている。

ボイラのような加熱炉では NO_x の大部分が反応性の乏しい NO で、通常の濃度では除湿操作時に排ガス中から失われる量が少なく、 NO_x の損失はさほど問題とならない。

ところが、ディーゼル機関や酸洗プラントのように、 NO_x 濃度が比較的高い場合や NO_x 中の NO_2 の占める割合が大きい場合は、除湿操作時にかなりの量の NO_x が失われるため、 NO_x 濃度を計測しても正確な値を得ることはできない。

第1表はそれを如実に示す NO_x 測定結果の

一例である。これはディーゼル機関排ガスについて行なつたPDB（フェノールジスルホン酸）法、およびCLA法の実験結果を示すもので、同じ排ガスにもかかわらず、 NO_x 濃度にはばつきがみられる。

第 1 表

条 件	PDB法	CLA法
A	750 P P m	590 P P m
B	890 P P m	770 P P m
C	980 P P m	770 P P m

一方、最近では公害規制が一段と厳しさを増し、ボイラ排ガスに様々の排煙処理方法がとられつつあるが、そうした処理を施した場合、排ガス中の NO_x 成分は一段と低濃度となる、 NO_2 よりもさらに高酸化状態となる、亜硝酸（ HNO_2 ）や硝酸（ HNO_3 ）を発生する、などの問題が発生する。このような問題ととりわけて後述の問題に対して、前述した NO_x 測定方法、およびそれに伴う試料前処理方法を

どは、全く無力である。

この発明は上記事情を改善するため、排ガス中の NO_x 成分を測定系に送るに際し、それに先立つて NO_x 成分を系外に逃すことなく全て NO_2 に変化させること、そしてこの NO_2 をそのままの状態、あるいは NO_2 を NO に還元してから、測定することによつて、 NO_x を微量濃度まで安定に測定できる方法を提供するものである。

この発明は、排ガス中の NO_x を O_2 、であらかじめ五酸化窒素（ N_2O_5 ）および HNO_3 に酸化したのち、これらを熱分解して NO_2 に変え、この NO_2 を含む排ガスに対し水分を凝縮させずに、水分の存在が NO_2 の計測に妨害を与えない計測手段によつて NO_x 量を測定するか、あるいは NO_2 を NO に変え除湿を行なつたのち、CLA、NDIR、定電位電解法によつて、 NO_x 量を測定することを特徴とする。

この発明では測定系に送る前に排ガス中の NO_x を全て NO_2 に転換させる。

この NO_2 を含む排ガスは水分を含む状態にあつても、次の方法で NO_x 量を測定することができる。

すなわち、水分の存在が NO_2 の計測に妨害を与えない計測手段による方法で、たとえば水分を凝縮させることなく上記排ガスを加湿された気密セル中に導き、そこで可視または紫外部における NO_2 の吸収を利用して、 NO_x 濃度を測定することができる。そのほかESR法が、この場合の NO_x 濃度測定に有効である。

また、 NO_2 を含む排ガスを、CLA法で採用されている NO_2 コンバーターに通し、そこで NO_2 を NO に変換したのち、さらに除湿操作を行なえば、これまでのCLA法、NDIR法、定電位電解法の短所を補ないつつ、 NO_x 濃度を測定することができる。

この発明では、測定系に送る前に排ガス中の NO_x を全て NO_2 に転換させるから、最近の排煙処理方法を施した排ガスも支障なく、処理の対象となる。測定系に送る過程で NO_x の損

失がないので、排ガス中の NO_x を正確に微量範囲まで安定して測定することができる。

用途としては、ボイラ、加熱炉、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンなど、燃焼装置から発生する排ガス中の NO_x 濃度測定、燃焼排ガス処理プラントからの排ガス中の NO_x 濃度測定、それから製鉄プラント、硝酸プラントなど、化学プラントから排出される排ガス中の NO_x 濃度測定に、それぞれ有効である。

次に、図面を参照してこの発明の実施例を説明する。

まず第1図のフローシートは、大別して試料ガスの採取部とO₂発生部と酸化反応部と熱分解部と計測部とから、構成されている。

〔試料ガスの採取部〕：

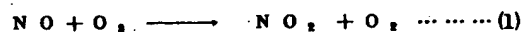
排ガス排出源1から NO_x を含む試料ガスを、サンプリングプローブ2、ダストフィルター3、導管4を通じてポンプ5によつて採取する。採取したガスは導管6を経、流量調整バルブ7、流量計8で流量を調整したのち、導管9を介し

9以上)を抜き出し、流量調整バルブ11、流量計12で流量調整したのち導管13を介してO₂発生装置14に送り、ここでO₂を製造する。O₂を含む酸素は導管15で後段の酸化反応槽16に供給する。なお注意すべきことにはO₂発生装置14においても NO_x が発生する。そこで、O₂発生装置14に供給する酸素はできるだけ高純度のものを使い、あるいは生成したO₂をアルカリ水溶液で洗浄し、随伴していた NO_x を吸収除去したのち、シリカゲルのような乾燥剤で乾燥処理を行なうとよい。

〔酸化反応部〕：

酸化反応槽16において、導管9を通じて送られてくる試料ガスと、導管15を通じて送れるO₂とを混合することによつて、試料ガス中の NO_x をO₂で酸化する。

この酸化過程は次の(1)~(5)式に従うものと考えられている。



て酸化反応槽16に供給する。

試料採取部では装置各部に水分凝縮などのトラブルが生じないよう、水の沸点以上の温度に好ましくは110℃以上の温度に保温する必要がある。それには、断熱材、ヒータなどの加熱装置を含めた加熱保温装置22を取り付ける。

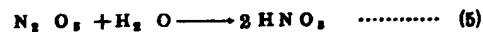
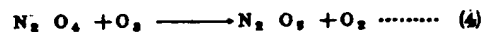
試料ガス中のたとえば煤などの固形物はフィルター3により除去されるが、このフィルター3はサンプリングプローブ2先端に取付けてもよい。

ガス流量の制御のためには、導管6の途中にベントを設け、余剰の試料ガスは系外に捨ててもよい。流量計8はオリフィスはじめ他の手段を採用することができる。

なおサンプリングプローブ2、フィルター3、導管6、9等の材料としては、不銹鋼、石英、ガラスなどが使用される。

〔O₂発生部〕：

通常のO₂発生器がそのまま使える。たとえば酸素ポンプ10から純粋な酸素(純度99.99



上記反応のうち(1)~(4)式は NO_x のO₂による酸化反応を示し、(1)を除いた残りは全て N_2O_5 を生成しているが、(5)式は水が共存した場合に起る HNO_3 生成反応を示している。

この酸化反応部においても、反応槽16内に水分凝縮等のトラブルが生じぬよう、断熱材、ヒータ等の加熱装置を含めた加熱保温装置23によつて、水の沸点以上の温度に好ましくは110℃±5℃程度に保温することが必要である。

このように温度を設定し、前記した反応を行なわせることによつて、 NO_x は HNO_3 、 N_2O_5 、 NO_2 に転換される。

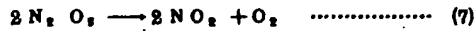
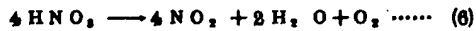
酸化反応槽16に供給するO₂量は、試料ガス中の NO_x 量の2倍から5倍量が望ましい。同槽16の容量は酸化反応を充分に行なわせるため、ガス滞留時間で5~20秒となるよう、設計すべきであり、またその材料としては不銹

銅、チタン銅、石英、ガラスなどが適当である。

〔熱分解部〕：

酸化反応槽16を後にした試料ガスはO₂含有酸素を含んだまま導管17を経て熱分解器18に送られる。

熱分解器18ではHNO₃、N₂O₃が(6)、(8)式に示すごとくいづれもNO₂に熱分解される。



なお過剰に存在するO₂も、共存するH₂O、NO₂および熱によつて、O₂に分解する。

必要な反応温度は、断熱材、ヒータなどの加熱装置を含めた加熱保温装置24で、硝酸の沸点以上の温度に調整するが、反応を迅速により効果的に行なわせるためには、400℃±5℃に設定するのが好ましい。

熱分解器18の容量、材料については、酸化反応槽16とほぼ同じでいい。

〔計測部〕：

NO_x濃度を測定したあと、試料ガスは導管21を経て外部に放散される。

なお、導管19、気密試料セル20、導管21等においては、試料ガス中の水分の凝縮などのトラブルが生じないよう、断熱材、ヒータなどの加熱装置を含めた加熱保温装置25によつて、水の沸点以上の温度に、好ましくは105～110℃に保温する。

次に第8図に基づいて別の実施例を説明する。これは、H₂Oの共存がNO₂濃度測定に妨害を与えない、BBRを使用する例である。

試料ガスの採取、O₂による酸化、NO_xをNO₂に熱分解する、ところまでは第1図の実施例と同じで、この後、NO₂を含む試料ガスを水の沸点以上の温度に維持したままBBR30の検出部に導入し、ここでNO₂のゼーマン効果を利用してNO_x濃度を測定する。

NO₂をNOに転換させると、第4図の実施例に示すように、NO検出計器であるCLAを用いて、NO_x濃度を測定することができる。

熱分解器18より導管19を経て気密試料セル20に、NO₂を含有するガスが供給される。

気密試料セル20には長手方向に対向するよう、光源26と光電管27が組み合わせて設けられており、これにより、NO₂のもつ可視および紫外部の強い吸収バンドを利用してNO₂濃度を測定する。光源26としては高圧水銀灯やタングステン灯、キセノン灯などが用いられる。光電管27で受けた信号は、増幅器28を経て記録計29に伝えられる。

気密試料セル20として光路長が10mのものを用い、波長596nmの光源を使用してエンジン排ガス中のNO₂濃度を測定したところ、透過率(I/I₀)との関係において第2図に示す結果が得られた。また、その際の測定精度は第2表に示すとおりである。

第 2 表

	単光束単検出方式	複光束単検出方式
検出下限界	8 P P m	1 P P m
読みとり誤差	± 1 P P m	± 0.1 P P m

熱分解器18を出たNO₂を含む試料ガスを、導管19を介してNO₂コンバータ31に導き、ここでNO₂をNOに還元する。熱分解器18の前段の工程は前記実施例と同じである。NO₂コンバータ31を後にしたNOを含む試料ガスは、導管32を経てたとえば電子冷却装置等を利用した除湿装置33に導き、ここでCLA検出に有害な成分である水分を除去したのち、試料ガスをCLA34に送り、ここでNO濃度を測定する。これから試料中のNO_x濃度を知ることができる。

NO₂コンバータ31は従来よりM.系触媒のもので350～450℃、不銹鋼系のもので600℃の温度で操作されているが、いづれもミストに弱く、HNO₃の還元が不十分、といった欠点があるが、この発明ではそれがカバーされる。

NO₂コンバータ31でNO₂がNOに転換されるが、このNOは水に対する反応性が非常に小さく、除湿装置33でのNO損失量は全

NO_x量の0.8%以下であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例で使用するフローシート、第2図は上記実施例でエンジン排ガス中のNO_x濃度を測定した結果を示す。第8図、第4図はこの発明のそれぞれ異なる実施例で使用するフローシートで、NO_x濃度計測部を示したもの。

- 1…排ガス排出源 3…ダストフィルター
5…ポンプ 14…O₂発生装置
16…酸化反応槽 18…熱分解器
20…気密試料セル
22, 24…加熱保温装置
26…光源
27…光電管
30…EGR

図 1

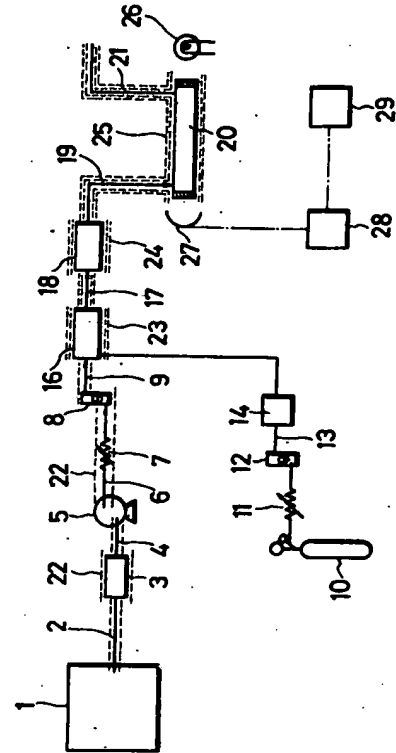
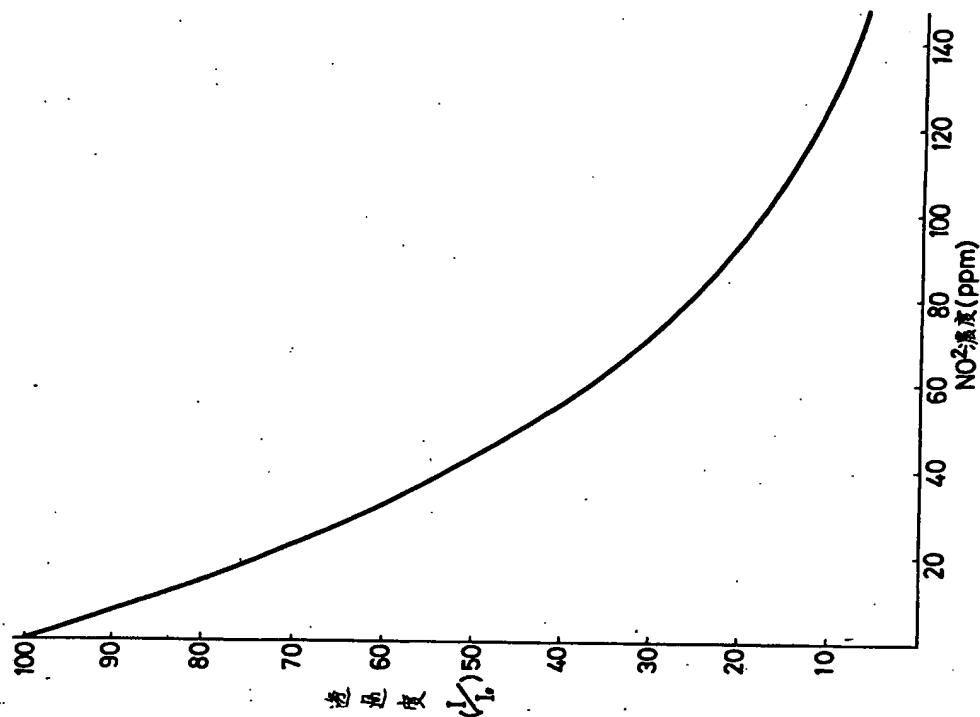


図 2



特開 51-3289 (6)

5. 代理人

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
三菱重工業株式会社内

(8124) 弁理士 坂 間 曉
(ほか1名)

6. 添付書類の目録

(1) 委任状	1通
(2) 明細書	1通
(3) 図面	1通
(4) 願書原本	1通

1字訂正

7. 前記以外の発明者、復代理人および代理人

(1) 発明者

長崎県諫早市中尾町5番地6
小 倉 次 利

(2) 復代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル
氏名 (5743) 弁理士 三 木 武 雄
同 所
(6694) 弁理士 小 宮 幸 一

図 4

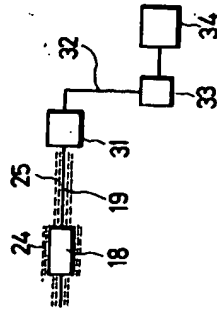
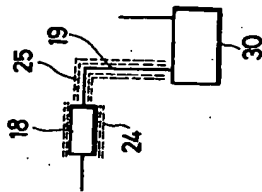


図 3



手続補正書

昭和 49.10.18 日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

特願昭 49-78075号

2. 発明の名称

窒素酸化物の分析方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(820) 三菱重工業株式会社

4. 復代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル
〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明

7. 補正の内容

- (1) 明細書第11ページ16行目の「400℃±5℃」を「180～650℃」に訂正する。
- (2) 同書第11ページ19行目の「ほとんど同じでいい。」を次のように訂正する。

「ほとんど同じでいいが、反応をより効果的に行なわせるため、比表面積を大きくする方が望ましく、そのための手段として、シリカゲルやアルミナをはじめ比表面積の大きい充てん物質を用いることが望まれる。」

手続補正書(方式)

特開 351-3289 の

昭和 49.10.7 日

特許庁長官 斉藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和49年 特許願才73075 号

2. 発明の名称

窒素酸化物の分析法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

(620) 三菱重工業株式会社

4. 復代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17ビル

〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁護士 鈴江 武彦

5. 補正命令の日付

昭和49年10月1日

6. 補正の対象

委任状、明細書全

7. 補正の内容

別紙の通り

明細書の修正(内容に変更なし)



L4 ANSWER 21 OF 25 CA COPYRIGHT 2003 ACS on STN
AN 85:82680 CA
TI **Analysis of nitrogen oxides in waste gases**
IN Izumi, Jun; Ogura, Tsugitoshi
PA Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
PI JP 51003289 A2 19760112 JP 1974-73075 19740626
PRAI JP 1974-73075 19740626
AB NOx in waste gases is oxidized to N2O5 and HNO3, which are then thermally decompd. to NO2. Then, the amt. of NO2 is directly **detd.** without condensing water vapor in the waste gases by an anal. method such as ESR method. Optionally, the NO2 in the waste gases is reduced to NO, the amt. of which is detd. by **chemiluminescence**, ir spectroscopic, or potentiostatic electrolysis methods after **removing moisture** from the waste gases

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 12, 1976

DERWENT-ACC-NO: 1976-15416X
DERWENT-WEEK: 197609
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Method of analyzing nitrogen oxides - in exhaust gases by treating with ozone and thermal decomposition of product prior to analysis

PRIORITY-DATA: 1974JP-0073075 (June 26, 1974)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 51003289 A	January 12, 1976		000	

INT-CL (IPC): G01N 31/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51003289A

BASIC-ABSTRACT:

In order to determine traces of nitrogen oxide (NOx) in exhaust gas very accurately, nitrogen oxide (NOx) present in exhaust gas is oxidised with ozone into nitrogen pentoxide and nitric acid and is then converted into nitrogen dioxide by thermal decomposition. The determination of nitrogen dioxide without causing condensation of moisture is effected by such test methods that are not hindered by the presence of moisture. ~~The determination may be done by CLA, NDIR or fixed potential electrolysis method after the nitrogen dioxide is covered into nitrogen monoxide and moisture is removed.~~